

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁶

C08F 2/22

C08F222/36 C08F212/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98114830.1

[43] 公开日 1999 年 1 月 27 日

[11] 公开号 CN 1206013A

[22] 申请日 98.3.23 [21] 申请号 98114830.1

[30] 优先权

[32] 97.3.24 [33] DE [31] 19712247.7

[32] 97.11.3 [33] DE [31] 19748545.6

[71] 申请人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 R·布兰肯堡 V·谢尔曼 K·科尔特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 含 N-乙烯基的水溶性单体与疏水性单体的水性共聚物分散体

[57] 摘要

由自由基水乳液聚合制备一种水性共聚物分散体,它含有:

i) 10~70 重量%的至少一种水溶性的含 N-乙烯基官能团的单体 A,

ii) 30~90 重量%的至少一种疏水性单体 B, 该单体 25℃时在水中的溶解度小于 60g/l, 以及若需要的话,

iii) 0~5 重量%的至少一种单乙烯基不饱和单体 C, 该单体具有至少一个离子和/或可离子化的官能团,

iv) 0~10 重量%的交联单体,

v) 0~20 重量%其它的、不同于 i) 的水溶性单体。

本发明还涉及由本发明方法可制得的聚合物分散体, 以及它们的应用。

1. 一种通过乙烯基不饱和单体的自由基水乳液聚合制备水性共聚物分散体的方法, 该乙烯基不饱和单体包括:

- 5 i) 10 ~ 70 重量%的至少一种非离子单体 A, 该单体 25 °C 时在水中的溶解度大于 60g/l, 并含有 N-乙烯基,
- ii) 30 ~ 90 重量%的至少一种单乙烯基不饱和疏水性单体 B, 该单体 25 °C 时在水中的溶解度小于 60g/l, 以及若需要的话,
- iii) 0 ~ 5 重量%的至少一种单乙烯基不饱和单体 C, 该单体具有至少
- 10 一个离子和/或可离子化的官能团,
- iv) 0 ~ 10 重量%的至少一种单体 D, 该单体具有至少 2 个乙烯基不饱和键,
- v) 0 ~ 20 重量%的至少一种另外的单乙烯基不饱和单体 E, 它不同于单体 A 和 C, 并且 25 °C 时其在水中的溶解度大于 60g/l,

15 该方法包括使用一种水溶性的聚合引发剂。

2. 权利要求 1 的方法, 其中聚合引发剂选自水溶性的偶氮类化合物, 过氧化焦硫酸的碱金属盐或铵盐, 以及过氧化氢。

3. 权利要求 1 的方法, 其中至少有 70 % 的引发剂以水或水-醇溶液的形式连续地加入到聚合反应中。

20 4. 权利要求 1 的方法, 其中要聚合单体的至少 70 重量%连续地加入到聚合反应中。

5. 权利要求 1 的方法, 其中单体 A 选自 6 至 8 个碳原子的 N-乙烯基内酰胺和 3 至 6 个碳原子的无环 N-乙烯基碳酰胺。

6. 权利要求 1 的方法, 其中单体 B 选自烯烃, 乙烯基芳族化合物, 单乙

25 烯基不饱和 C3 ~ C6 一元羧酸的 C1 ~ C10 烷基酯, 乙烯基不饱和 C4 ~ C6 二元羧酸的二 C1 ~ C10 烷基酯, 2 至 20 个碳原子的线性或支化脂族羧酸的乙烯酯和(甲基)烯丙基酯, 2 至 20 个碳原子的线性或支化脂族醇的乙烯醚和(甲基)烯丙基醚。

7. 权利要求 1 的方法, 其中单体 A 为要聚合单体量的 20 ~ 60 重量%。

30 8. 权利要求 1 的方法, 其中聚合是在无乳化剂或保护胶体下进行的。

9. 由权利要求 1 的方法可制得的水性共聚物分散体。

10. 权利要求 9 的水性共聚物分散体, 其固含量为 10 ~ 60 重量%, 特别是 15 ~ 40 重量%。

11. 权利要求 9 的水性共聚物分散体, 其中聚合物粒子的重均粒径为大于
5 100nm。

12. 权利要求 9 的水性共聚物分散体, 其 Fikentscher K 值大于 50, 特别是大于 70。

含 N-乙烯基的水溶性单体与疏水性
单体的水性共聚物分散体

5

本发明涉及一种水性共聚物分散体的制备方法，它是将基本上含有含 N-乙烯基的非离子水溶性单体(单体 A)与疏水性单体的单体混合物通过自由基水乳液聚合获得。

10 现已基本上公知水溶性的含 N-乙烯基官能团的单体与疏水性单体的共聚物。通常它们是在一种有机溶剂，如含 1 至 4 个碳原子的脂族醇，或醇/水混合物(例如参见 US-A4520179，US-A5319041 或 EP-A418721)中，通过自由基溶液聚合制备。然而不论是基于成本的考虑，还是更好地适应环境的要求，去除有机溶剂的使用均是一基本的兴趣所在。

15 对于水溶性的含 N-乙烯基官能团的单体与疏水性共聚用单体的自由基共聚，可在有限的范围内用水作溶剂替代有机溶剂。例如 DE-A 2218935 公开了以水溶液聚合的方式，进行至多 30 重量%，优选至多 15 重量%的疏水性单体 N-乙烯基吡咯烷酮的自由基共聚。W093/18073 公开了 N-乙烯基内酰胺的水溶液聚合，基于聚合单体的总量，疏水性单体的比例同样也被限制为小于 30 总量%。

20 通过自由基水乳液聚合的方法，原理上应该可能得到疏水性单体含量更高的聚合物。然而，DE-A4139963 和 W093/15120 提及到，含有大于 10 重量%的乙烯基吡咯烷酮的单体混合物的自由基水乳液聚合，将导致不稳定的高粘度分散体，这将导致分离倾向，而且难于回收。由此，当以共聚的形式制备含有相对大量的水溶性含 N-乙烯基官能团的单体的水性聚合物分散体时，则避免了
25 在醇类溶剂中，并随后将溶剂换为水的自由基溶液聚合(例如参见 DE-A 4139963)。除上述用醇类作溶剂的缺点外，还应当注意的是，不象水，醇作为调节剂要介入自由基聚合反应，因此通过该途径不能得到高分子量的共聚物。

W093/15120 公开了可通过在水溶性均聚物或共聚物上进行自由基接枝获得的乳液接枝共聚物，该水溶性均聚物或共聚物是在水乳液中由水溶性的含 N-
30 乙烯基官能团的单体形成的。

US-A4167439 公开了可在水性溶剂中通过自由基聚合获得的、含有共聚形式的 5 ~ 30 重量 % 的 N-乙烯基吡咯烷酮, 15 ~ 60 重量 % 的丙烯酰胺和 30 ~ 70 重量 % 的甲基丙烯酸甲酯的非离子共聚物。这些共聚物被公知为微乳液聚合物, 它们的粒径优选为 0.05 ~ 0.08 μm 。然而, 在水性介质中的聚合反应中, 5 相对大量的丙烯酰胺的使用也存在它的问题, 因为可通过该方法得到的分散体中, 未聚合的丙烯酰胺的量相对很高, 并且该化合物被怀疑是致癌的, 或至少是过敏性的。

DE-A4342281 公开了在水乳液中, 基本由 N-乙烯基己内酰胺组成的单体混合物的聚合。由于基于 N-乙烯基己内酰胺的聚合物, 尤其是共聚合的 N-乙烯基己内酰胺的含量优选大于 90 重量 % 时, 它在水中的溶解度随温度的升高而降低, 该聚合尽管在水乳液中进行, 但导致聚合物在水中不能得到澄清的溶液。这类聚合物不是本发明的对象。

因此本发明的目的是提供一种在基本上由水构成的反应介质中, 通过单体 B 的自由基聚合, 由含 N-乙烯基的水溶性单体 A 和至少 30 重量 % 的疏水性单体 B 制备共聚物的方法。15

现已发现, 通过使用水溶性聚合引发剂的自由基水乳液聚合, 可实现该目的。

据此, 本发明提供一种通过乙烯基不饱和单体的自由基水乳液聚合制备水性共聚物分散体的方法, 该乙烯基不饱和单体包括:

- 20 i) 10 ~ 70 重量 % 的至少一种非离子单体 A, 该单体 25 $^{\circ}\text{C}$ 时在水中的溶解度大于 60g/l, 并含有 N-乙烯基,
- ii) 30 ~ 90 重量 % 的至少一种单乙烯基不饱和疏水性单体 B, 该单体 25 $^{\circ}\text{C}$ 时在水中的溶解度小于 60g/l, 以及若需要的话,
- iii) 0 ~ 5 重量 % 的至少一种单乙烯基不饱和单体 C, 该单体具有至少一个25 离子和/或可离子化的官能团,
- iv) 0 ~ 10 重量 % 的至少一种单体 D, 该单体具有至少 2 个乙烯基不饱和键,
- v) 0 ~ 20 重量 % 的至少一种另外的单乙烯基不饱和单体 E, 它不同于单体 A 和 C, 并且 25 $^{\circ}\text{C}$ 时其在水中的溶解度大于 60g/l,

该方法包括使用一种水溶性的聚合引发剂。以下给出的单体 A 至 E 的重量百分30 数是相对于要聚合的单体总量。

本发明还提供可由本发明的方法得到的聚合物分散体。

总的来说，所用引发剂在水中的溶解度是很大的，以至于所用的引发剂完全溶解在各自的反应介质中。优选的聚合引发剂包括水溶性的偶氮类化合物，如 2, 2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-基)]丙烷，2, 2'-偶氮二(2-脒基丙烷)以及它们的酸加成盐，特别是盐酸盐，乙酸盐或硫酸(氢)盐，4, 4'-偶氮二(4-氰基戊酸)和它的碱金属或铵盐，特别是钠盐，2-(氨基甲酰基偶氮)异丁腈。它们还包括水溶性的过氧化物和氢过氧化物，如叔丁基过氧化氢，叔戊基过氧化氢，异丙苯基过氧化氢，蒎烷过氧化氢，过氧化焦硫酸及其盐，特别是它的碱金属或铵盐，以及过氧化氢。这些过氧化物和氢过氧化物可单独使用，或优选地，与还原剂一起使用，还原剂例如为羟甲基亚磺酸或抗坏血酸的盐，或在水溶液中可以多种氧化态存在的过渡金属化合物，例如铁(II)盐或铜(II)盐(称作氧化还原引发体系)。特别优选的引发剂是上述的水溶性偶氮化合物，尤其是以盐的形式存在或可以形成盐的那些，过氧化焦硫酸的盐，以及过氧化氢，后面的引发剂优选与铁(II)盐或铜(II)盐一起使用。

基于要聚合的单体 A 至 E 的总量，用于聚合的引发剂的量优选为 0.02 ~ 15 摩尔%，尤其是 0.05 ~ 10 摩尔%，特别优选的是 0.1 ~ 3 摩尔%。当上述的偶氮化合物用作引发剂时，引发剂的量优选小于 1 摩尔%，而过氧化物和氢过氧化物用作聚合引发剂时，优选使用的量较大。优选地，聚合引发剂以溶解或稀释的形式加入到聚合反应中。适宜的溶剂为上述的 C1 ~ C4 醇类和/或水，优选使用水作为唯一的溶剂和/或稀释剂。这些溶液的引发剂含量优选为 0.2 ~ 20 重量%，特别是 0.5 ~ 10 重量%。

引发剂可以包括在起始聚合混合物中，或可以其消耗的速率添加。在本发明的一个优选实施方案中，至少 70%，尤其是至少 80%，特别优选的是至少 90% 的引发剂以水或水-醇溶液的形式，连续地添加到聚合反应中。少量的引发剂，优选至少 1%，尤其是至少 2%，特别优选的是至少 5% 的引发剂，包括在加入反应器的起始投料中，以使聚合反应开始。

用于自由基乳液聚合的反应介质为水，和基于反应介质的量通常不超过 20 重量%，优选不超过 10 重量%，尤其是不超过 5 重量%含量的一种或多种 C1 ~ C4 醇，如甲醇，乙醇，正丙醇，正丁醇或异丁醇。特别优选的是以水作为唯一的反应介质。聚合通常是在几乎中性的 pH 值下进行，优选的 pH 值为 5 至 9。

pH 值可通过添加碱，如氨或氢氧化钠，或者酸，如盐酸或硫酸来调节或维持。或者是，聚合可在适当的缓冲剂的存在下进行，缓冲剂例如为碳酸氢铵，磷酸氢盐，硼酸盐，乙酸盐，柠檬酸盐，琥珀酸盐，甘氨酸盐或邻苯二甲酸盐。优选有机缓冲剂，但特别是碳酸氢铵。

- 5 要聚合的单体可在水性反应介质中，在一开始被引入到反应器中(间歇工艺)。然而，聚合优选通过加料工艺进行。通过该工艺是指，将聚合单体的大部分，尤其是至少 70 %，特别优选的是 75 ~ 90 %，计量加入到起始聚合混合物中，若需要的话，以水或水 - 醇溶液或水乳液的形式。

10 在加料工艺的情况下，聚合引发剂或者可包括在反应器的起始加料中，或者可以上述的方式计量加入到起始聚合混合物中。优选地，将引发剂连续地、并与单体平行地加入。特别优选的是，将上述部分的单体和在水或水 - 醇反应介质中的引发剂在起始时引入，然后使其升至反应温度。通常单体的加料时间为 0.5 至 14 小时，优选 1 至 12 小时，特别优选 2 至 10 小时。引发剂的加料时间相同，或优选较长一些。

- 15 反应温度通常为 60 ~ 90 °C，但可最高至 130 °C。反应可在大气压力下进行，或如果使用高温的话，在其自身蒸气压力下，或在由使用惰性气体而导致的高于大气的压力下进行。氮气特别适合于作惰性气体。

20 聚合也可通过高能辐射，如 γ 射线引发，或可以光聚合的形式进行；即在适当的水溶性光引发剂的存在下，通过可见光或紫外线引发。特别适宜的光引发剂包括苯乙酮，二苯甲酮或噻吨酮的水溶性衍生物，这些衍生物通常具有增大其在水中溶解度的官能团，如羟基，羧基，硝基或氨基。

25 优选地，在聚合之后还有一后聚合过程，以完成单体的转化。这意味着，在单体/聚合引发剂添加完之后，再向起始聚合混合物中添加形成自由基的引发剂，并且若需要的话，将反应混合物的温度升至实际聚合温度之上。适宜的后聚合过程的引发剂为上述的引发剂，以及过碳酸盐或过氧化酯类。优选地，将提及的过氧化物和/或氢过氧化物与还原剂和/或过渡金属(见上述)一起使用。后聚合过程通常直接跟在单体/引发剂添加完之后进行，或在单体/引发剂添加完之后的至多 4 小时内之后进行。后聚合过程所需的引发剂可一次性加入，或在上至 10 小时内加入。对于后聚合过程，另一可行方案是连续地添加
30 两次或更多次引发剂。

可对聚合或后聚合过程之后所得的分散体，进行物理后处理：例如汽馏或用惰性气体如氮气进行汽提。这将从分散体中除去蒸汽挥发性的杂质，如残余的单体。

通过本发明的聚合方法得到的聚合物通常具有相对较高的分子量。若需要
5 较低的分子量，则可通过在起始的聚合混合物中加入调节剂来获得。

适宜的调节剂的例子为醛，如甲醛，乙醛，丙醛，正丁醛和异丁醛，甲酸，甲酸铵，硫酸羟胺和磷酸羟胺。也可使用含有机形式键合的硫的调节剂。这些调节剂的例子为二正丁基硫醚，二正辛基硫醚或二苯基硫醚，二异丙基二硫化物，二正丁基二硫化物，二正己基二硫化物或二乙酰基二硫化物和二叔丁基三
10 硫化物。优选地，调节剂含有 SH 基形式的硫。这类调节剂的例子为正丁基硫醇，正己基硫醇或正十二烷基硫醇。特别优选的是水溶性的含硫聚合调节剂，如亚硫酸氢盐，二亚硫酸盐以及如硫代甘醇酸乙酯，巯基丙氨酸，2-巯基乙醇，1,3-巯基丙醇，3-巯基丙烷-1,2-二醇，1,4-巯基丁二醇，巯基乙酸，3-巯基丙酸和巯基琥珀酸，硫甘油，二乙醇硫醚，硫代二甘醇，乙基硫代乙醇，
15 硫脲和二甲基亚砷的化合物。其它适宜的调节剂为烯丙基化合物，如烯丙醇或烯丙基溴化物，苄基化合物，如苄基氯，或烷基卤化物，如氯仿，溴化三氯甲烷或四氯化碳。在一优选的实施方案中，将调节剂本身计量加入到反应混合物中，或将其在水和/或 C1 ~ C4 醇的溶液计量加入到反应混合物中。

若需要的话，在本发明方法的实施中可使用通常用于乳液聚合的表面活性
20 物质，换句话说即乳化剂和/或保护胶体。当使用表面活性物质时，基于要聚合的单体的量，其用量通常为至多 20 重量%，优选 0.5 ~ 10 重量%，尤其是 1 ~ 5 重量%。适宜的表面活性化合物包括保护胶体和中性的、阴离子或阳离子乳化剂。特别地，适宜的阴离子乳化剂包括相对长链脂肪酸的碱金属盐或铵盐，乙氧基化的脂肪醇(E0 单元：4 至 30，烷基：C10 ~ C22)和乙氧基化的
25 烷基酚(E0 单元：3 至 50，烷基：C4 ~ C10)的硫酸单酯的碱金属盐或铵盐，烷基磺酸(烷基：C12 ~ C18)的碱金属盐或铵盐，以及烷基芳基磺酸(烷基：C9 ~ C18)的碱金属盐或铵盐。可使用的其它阴离子乳化剂为磺基琥珀酸二烷基酯的碱金属盐，烷基萘磺酸和萘磺酸的碱金属盐。也可以使用阳离子活性化合物，如脂肪胺季铵盐，烷基吡啶季铵盐(C8 ~ C30)，N-烷基吗啉季铵盐(C8 ~
30 C30)或烷基化咪唑啉。

其它有乳化作用的助剂(共溶剂)可与乳化剂一起加入,基于单体的量,其用量至多为20重量%,优选0.5~10重量%,尤其是1~5重量%。适宜的共溶剂包括线性或支化的脂族或环脂族C1~C30醇及其混合物,如正丁醇,正己醇,环己醇,2-乙基己醇,异辛醇,正辛醇,正癸醇,正十二烷醇,十八烷醇,油醇和胆甾醇。其它共溶剂为C4~C20链烷二元醇,具有1至4个氧化亚乙基单元的乙二醇烷基醚,如乙二醇单丁醚,二乙二醇单乙醚或四乙二醇二甲醚,以及N-烷基吡咯烷酮,每一烷基链具有1至8个碳原子的N-烷基和N,N-二烷基乙酰胺,其例子为N-甲基吡咯烷酮,N-己基吡咯烷酮,二乙基乙酰胺和N-辛基乙酰胺。

10 本发明的方法特别适合于制备基于要聚合单体的总量,含有20~60重量%,特别是30~60重量%的共聚形式的单体A的水性聚合物分散体。单体A优选6至8个碳原子的N-乙烯基内酰胺,如N-乙烯基吡咯烷酮,N-乙烯基哌啶酮,N-乙烯基己内酰胺,和/或2至6个碳原子的无环N-乙烯基碳酰胺,如N-乙烯基甲酰胺或N-甲基-N-乙烯基乙酰胺。特别优选的单体A为N-乙烯基内酰胺。N-乙烯基咪唑也同样适于作单体A。在本发明的一优选实施方案中,单体A在水中的溶解度为大于100g/l(25℃)。

通常,适宜的单体B为所有可与单体A共聚合的疏水性单体,并且25℃其在水中的溶解度小于60g/l。特别地,它们包括单乙烯基不饱和C3~C6羧酸的C1~C10烷基酯,特别是丙烯酸和甲基丙烯酸与C1~C10链烷醇或C5~C10环烷醇的酯,这些醇例如为甲醇,乙醇,正丙醇,异丙醇,正丁醇,异丁醇,2-丁醇,叔丁醇,正戊醇,正己醇,2-乙基己烷-1-醇,正辛醇,正癸醇,2-丙基庚烷-1-醇,环己醇,4-叔丁基己醇,或2,3,5-三甲基环己醇。其它适宜的单体B为乙烯基不饱和二元羧酸的二C1~C10烷基酯,例如马来酸,富马酸或衣康酸与上述的C1~C10链烷醇或C5~C10环烷醇,其例子为马来酸二甲酯或马来酸二丁酯。乙烯基芳族化合物如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯也适于作单体B,并且它们的芳香环可非取代或被一种或多种取代基取代,这些取代基选自C1~C4烷基,卤素,特别是氯,和/或羟基,这些取代基也可进一步被乙氧基化。此外单体B还包括2至20个碳原子的线性或支化的脂族羧酸的乙烯基、烯丙基和甲基烯丙基酯,如醋酸,丙酸,丁酸,戊酸,己酸,2-乙基己酸,癸酸,月桂酸和硬脂酸的乙烯酯,以及对应的烯丙酯和甲基烯丙

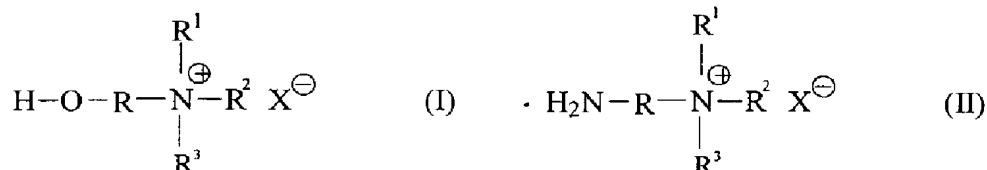
酯。此外，适宜的单体 B 为 2 至 20 个碳原子的线性或支化的脂族醇的乙烯基、烯丙基和甲基烯丙基醚，如甲基，乙基，十二烷基，十六烷基和十八烷基的乙烯基醚。优选地，单体 B 的用量为 40 ~ 70 重量%，特别是 40 ~ 60 重量%。

带有至少一个离子和/或可离子化官能团的适宜的单体 C，包括阴离子或
5 酸性单体以及阳离子单体。优选地，单体 C 的用量为至多 5 重量%，特别是至多 3 重量%，在酸性单体的情况下，基于游离酸的量。特别地，适宜的阴离子或酸性单体包括那些分子中至少含一个羧基、磺基和/或膦酰基基团的化合物。适宜的阴离子和酸性单体分别包括乙烯基不饱和 C3 ~ C6 一元羧酸，如丙烯酸，甲基丙烯酸或丁烯酸，乙烯基不饱和 C4 ~ C8 二元羧酸，马来酸，富马
10 酸，衣康酸或甲代丙二酸，和所述 C4 ~ C8 二元羧酸与 C1 ~ C10 链烷醇的单酯，如马来酸单甲酯，马来酸单正丁酯；乙烯基不饱和磺酸，如乙烯基磺酸，苯乙烯磺酸，2-丙烯酰胺基-3-甲基丙烷磺酸和 2-甲基丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸，以及乙烯基不饱和膦酸如乙烯基膦酸。优选地，以其盐的形式使用这些酸。适宜的反离子包括碱金属离子和碱土金属离子，如钠离子，钾离子或钙
15 离子，和铵离子。在本发明的一优选实施方案中，在聚合之前借助适宜的碱将游离酸转变为阴离子形式，优选地，以水或水-醇溶液的形式。适宜的碱包括上述碱金属的氢氧化物和碳酸盐，氢氧化钙，氨和有机胺，吡啶和脒。特别地，适宜的有机胺包括在链烷醇基上有 2 至 5 个碳原子的一、二或三链烷醇胺，如一、二或三乙醇胺，一、二或三(异)丙醇胺或 2-氨基-2-甲基丙烷；在链烷二
20 醇基上有 2 至 4 个碳原子的链烷二醇胺，如 2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇或 2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇；链烷多醇胺，如二(2-乙基己基)胺，三戊基胺或十二烷基胺，以及氨基醚，如吗啉。

适宜的阳离子单体 C 包括乙烯基不饱和的含 N 化合物，例如 N-乙烯基咪唑类，如 N-乙烯基咪唑，2-甲基-1-乙烯基咪唑，2-乙基-1-乙烯基咪唑，4-甲
25 基-1-乙烯基咪唑或 5-甲基-N-乙烯基咪唑，N-乙烯基咪唑啉类，2-、3-或 4-乙烯基吡啶，它们已经通过烷基化转变为季铵盐的形式。

适宜的烷基化试剂包括烷基氯化物，如一氯甲烷，一溴甲烷和一碘甲烷，一氯乙烷，一氯丙烷，苄基氯或苄基溴；也可以是硫酸二烷基酯，特别是硫酸二甲酯和硫酸二乙酯，以及在酸存在下的氧化亚烷基，如环氧乙烷，环氧丙烷。
30 优选的烷基化试剂为一氯甲烷，硫酸二甲酯和硫酸二乙酯。阳离子单体 C 还包

括二烯丙基胺化合物，如二甲基二烯丙基氯化铵，二乙基烯丙基氯化铵或二烯丙基溴化基吡啶。其它可用作阳离子单体 C 的化合物为乙烯基不饱和 C3 ~ C6 羧酸与通式 I 的氨基链烷醇的酯，或乙烯基不饱和羧酸与通式 II 的胺的酰胺，



- 5 其中 R 为 C2 ~ C5 亚烷基，R1、R2 和 R3 分别为 CH3、C2H5 或 C3H7，X[⊖] 为无机酸的阴离子，如氯离子，羧酸的阴离子，或为 methosulfate 或 ethosulfate。

- 本发明的聚合物分散体也可使用称为交联单体的单体 D，换言之即至少具有两个乙烯基不饱和键的单体来制备。特别适宜的单体 D 包括二元或多元醇与
10 乙烯基不饱和 C3 ~ C6 羧酸的二元酯或多元酯。这类化合物的例子为二丙烯酸和二甲基丙烯酸的二元醇酯，如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯，二(甲基)丙烯酸 1,3-或 1,4-丁二醇酯，二(甲基)丙烯酸二乙二醇酯，二(甲基)丙烯酸 1,6-己二醇酯，二(甲基)丙烯酸新戊二醇酯，二(甲基)丙烯酸三乙二醇酯，二(甲基)丙烯酸四乙二醇酯，二(甲基)丙烯酸 1,12-十二烷醇酯，二(甲基)丙烯酸多乙
15 二醇酯，2,2-双(对-(甲基)丙烯酰氧基苯基)丙烷，二(甲基)丙烯酸三丙二醇酯，三甲氧基丙烷三(甲基)丙烯酸酯，三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯或四(甲基)丙烯酸季戊四醇酯。其它适宜的单体 D 为乙烯基不饱和 C3 ~ C6 羧酸的乙烯基、烯丙基和甲基烯丙基酯，如(甲基)丙烯酸乙烯酯、烯丙基酯和甲基烯丙基酯，脂族或芳族二元羧酸的乙烯基、烯丙基和甲基烯丙基酯，如邻苯二甲酸二乙烯
20 酯或邻苯二甲酸二烯丙基酯，乙烯基不饱和羧酸的多元酰胺，特别是 N,N'-亚甲基二丙烯酰胺，N,N'-亚丁基二丙烯酰胺，二丙烯酰胺基乙酸甲酯，对苯二亚甲基四丙烯酰胺。其它可考虑作为单体 D 的化合物为二乙烯基芳族化合物，如二乙烯基苯，也可以是脒和/或咪唑酮的二乙烯基、二烯丙基或二甲基烯丙基衍生物，如 N,N'-二乙烯基脒和 N,N'-二乙烯基咪唑烷-1-酮。优选地，单体 D
25 的用量为至多 5 重量%，优选至多 2 重量%。

适宜的单体 E 为不含 N-乙烯基的中性水溶性单体。它们包括丙烯腈，上述 C3 ~ C6 羧酸羟烷基酯，如(甲基)丙烯酸羟乙酯、2-或 3-羟丙酯或 4-羟丁酯，

乙烯基不饱和 C3 ~ C6 羧酸的酰胺和 N-羟甲基酰胺,如丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺,以及乙烯基不饱和 C4 ~ C6 二元羧酸的酸酐,如马来酸酐。优选地,单体 E 的用量为至多 10 重量%。

在本发明的一优选实施方案中,聚合是在无单体 C 的情况下进行的。据此,要聚合的单体混合物具有下述组成:

- 10 ~ 70 重量%, 优选 20 ~ 60 重量%, 特别是 30 ~ 60 含量%的单体 A,
- 30 ~ 90 重量%, 优选 40 ~ 80 重量%, 特别是 40 ~ 70 重量%的单体 B,
- 0 ~ 10 重量%, 优选小于 5 重量%, 特别是小于 2 重量%的交联单体 D,
- 0 ~ 20 重量%, 尤其是小于 10 重量%, 特别优选的是尽量少的水溶性单体 E, 单体 E 与单体 A 不同。

特别优选地,该实施方案中要聚合的单体混合物仅含有单体 A 和 B。

在这种情况下,可在有或无表面活性化合物下制备聚合物。通常优选无表面活性化合物,特别是疏水性单体 B 在水中的溶解度大于 10g/l 时。然而,当为实施所必需时,这类单体混合物也可在上述乳化剂和/或保护胶体的存在下进行聚合。

在本发明的另一实施方案中,在离子或可离子化的单体 C 的存在下,进行单体 A 和 B,以及若需要的话单体 D 和 E 的聚合。基于要聚合的单体总量,单体 C 的用量优选为 0.1 ~ 10 重量%,尤其是 0.2 ~ 5 重量%,特别优选的是 0.5 ~ 3 重量%。单体 C 可稳定聚合物,因此在乳液聚合过程中可不用乳化剂和/或保护胶体。然而,当为实施所需要时,也可在聚合反应中以上述的量加入这类表面活性化合物。尽管可以这样,但还是优选无表面活性剂的制备方法。单体 A、B、D 和 E 的量如上所述。在该实施方案的情况下,优选的单体混合物仅含单体 A 至 C。

由本发明方法可得的聚合物分散体是新的,并且通过本发明也可提供该聚合物分散体。基于分散体的总重量,这些聚合物分散体的固含量通常为 10 ~ 60 重量%,优选 15 ~ 40 重量%。按照本发明可得的聚合物分散体的透光率(基于 0.5 重量%的稀释度,光程长度为 1cm)通常为大于 50 %,优选大于 70 %。分散的聚合物粒子的粒径通常大于 50nm,优选大于 100nm。这里所选用的参数为粒径的重量平均值,它可通过超离心分析,按 W. Scholtan and H. Lange, Colloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972) 782-796 的方法测定。

按照本发明可得的聚合物通常具有较高的分子量，对应于 Fikentscher K 值(H. Fikentscher, Zellulose-Chemie, Volume 13, (1932) 58-64; 是以 1 重量%强度的聚合物的乙醇溶液测定的) 为大于 50，优选大于 70，特别优选大于 80。通过使用调节剂也可以得到较低的分子量。即使是在这种情况下，
5 重均分子量 M_w 通常也大于 50000，对应于 Fikentscher K 值为大于 30。

由本发明方法可得的聚合物分散体，若需要的话，可通过现有技术的干燥方法将其转变为固体粉末。不选用冷冻干燥，特别地，适宜的干燥方法包括喷雾干燥，流化床喷雾干燥，滚筒式干燥和带式干燥。在许多应用场合，建议通过蒸发挤出机将水性聚合物分散体转变为固体形式。

10 由本发明方法可得的聚合物一方面在水性介质中用作增稠剂，另一方面可形成水溶性膜。它们可用作医疗、化妆品或农业化工配料的助剂，并可制备油漆和涂料组合物，胶料和粘合剂。特别地，它们用于化妆品和医药配料中，如在整发油、头发定性制品或喷发剂作添加剂或媒介物；在皮肤用化妆品的制备中例如作皮肤粘结胶或免疫化学品 - 作为导管涂层。本发明的聚合物在医疗上
15 的特殊应用包括，用它们作湿或干粘合剂，在基质或缓释配料的涂层中作缓释剂，作凝胶形成体，即释涂层以及成膜助剂。按本发明制得的聚合物也可用作农业化学品的助剂；例如作种子涂层或土壤释放肥料的配料，或在粒状鱼食的制备中作助剂。

由于按本发明制备的聚合物对有机和无机颜料的强分散作用，本发明的聚
20 合物适于作以下试剂，如在金属表面防锈或除锈，防垢或除垢，在染料/颜料分散体中作分散剂，如在油墨中。作为参考地，本发明的聚合物可用于喷墨记录介质，墨水浆和圆珠笔油。

出于应用角度的兴趣还表现在本发明的聚合物与有机化合物(例如，低级
25 烃，酚，单宁和各种抗氧化剂)，酶和蛋白质，或其它有机聚合物形成配合物的强烈倾向。本发明的聚合物还与无机化合物，特别是过氧化氢，卤化物，金属盐形成配合物。相应地，本发明的聚合物可在离子交换物质中从水性介质中去
除单宁，酚，蛋白质或多价阳离子，在消毒剂中稳定过氧化氢，或例如在防腐剂中稳定抗氧化剂，在氧气的可逆吸收中作为金属配合物的聚合物共配体，或催
30 化剂。此外本发明的聚合物还可用于稳定金属胶体。作为参考地，本发明的聚
合物可用作沉淀银时的贵金属结晶核，以及作为卤化银乳液的稳定剂。

本发明的聚合物还适合于改进表面或界面性能。基于它们对表面的改性作用，本发明的制品例如可用作聚烯烃、玻璃和玻璃纤维的涂层。由于它们的表面活性，它们还可用作例如金属胶体稳定中的或自由基水乳液聚合中的保护胶体。作为参考地，本发明的聚合物可用作由含油的水中回收石油的助剂，在石油或天然气的提取中作为助剂，以及在石油和天然气的运输中作为助剂。本发明的聚合物所发现的其它应用领域有，在废水纯化中作为助剂，不论是作为絮凝助剂，还是在废水中去除油漆和残余油。本发明的聚合物还可用作相转移催化剂和提高溶解度的物质。

本发明的聚合物还可用在聚烯烃的着色上，作为扩散迁移物材料的着色混合抑制剂，染料的粘合促进剂，平板印刷术、光成像和重氮型方法中的助剂，金属铸造和回火中的助剂，金属淬火浴的助剂，气体分析中的助剂，陶瓷粘合剂的成分，特殊纸张的造纸助剂，着色纸浆中的粘合剂，石膏绷带中的粘合剂成分。

此外，本发明的聚合物还适于用作质子导体，以及例如在电荷转移阴极中用于导电涂层，在固体电池例如锂电池中用作固体电解质。本发明的聚合物也可用于制备接触透镜，合成纤维，空气过滤器如香烟过滤嘴或膜。本发明的聚合物还可应用于耐热层，热敏层和热敏电阻器。

下述实施例将进一步说明本发明，但并不对其进行限制。

20 实施例:

I. 分析

由粘度仪测定聚合物的 K 值，其方法如 H. Fikentscher 所述(参见 H. Fikentscher, Zellulose-Chemie, 13, (1932) 58-64 和“化工百科全书”，第2版，Kirk Othmer, Wiley & Sons, 1970, pp. 427-428)。它是通过分别将分散体样品干燥，并由所得的聚合物制备 1 重量%强度的乙醇溶液。

透光率的测定是通过分别将分散体样品用去离子水稀释，至固含量为 0.5 重量%，然后以 1cm 的光程测定透光率。

残余单体含量由气相色谱法测定。

II. 本发明的共聚物分散体的制备(实施例 1 至 20)

30 实施例 1

5 克引发剂物料流 1，和

1000 克水。

聚合方法与实施例 1 的相同。在聚合过程中通过加入缓冲剂(碳酸氢铵)将反应溶液的 pH 值保持恒定(pH5 ~ 7)。由此得到 K 值为 98，固含量为 19.7 重量%，残余单体 N-乙烯基吡咯烷酮含量为 70ppm 的白色的、沉积稳定的分散体。由蒸发浓缩所得的样品在乙醇中可得到清的溶液。

单体物料流： 70 克 N-乙烯基吡咯烷酮，

160 克醋酸乙烯酯

引发剂物料流 1 和 2 与实施例 1 的相同。

10

实施例 3

含 30 重量 % N-乙烯基吡咯烷酮和 70 重量 % 醋酸乙烯酯的分散体(规定的方法)。

如实施例 1 所述进行聚合。与实施例 1 不同的是，单体物料流还含有 2 克烯丙基醇。

由此得到 K 值为 72，固含量为 19.1 重量%，残余单体 N-乙烯基吡咯烷酮含量为 550ppm 的白色的、沉积稳定的分散体，带有褪色的淡黄色。由蒸发浓缩所得的样品在乙醇中可得到清的溶液。

20 实施例 4

含 30 重量 % N-乙烯基吡咯烷酮和 70 重量 % 醋酸乙烯酯的分散体(规定的方法)。

如实施例 1 所述进行聚合。与实施例 1 不同的是，单体物料流还含有 0.5 克巯基乙醇。由此得到 K 值为 72，固含量为 19.1 重量%，残余单体 N-乙烯基吡咯烷酮含量为 550ppm 的白色的、沉积稳定的分散体，带有褪色的淡黄色。由蒸发浓缩所得的样品在乙醇中可得到清的溶液。

实施例 5

含 20 重量 % N-乙烯基吡咯烷酮和 80 重量 % 醋酸乙烯酯的分散体(规定的方法)。

向配有搅拌器，回流冷凝器，气体导入管和两个相互分离的进料口的反应器中加入下述混合物：

- 15 克 N-乙烯基吡咯烷酮，
- 50 克醋酸乙烯酯，
- 5 克引发剂物料流 1，和
- 1000 克水。

聚合方法以及引发剂物料流 1 和 2 与实施例 1 的相同。由此得到 K 值为 61，固含量为 20.3 重量%，残余单体 N-乙烯基吡咯烷酮含量为 200ppm 的白色的、沉积稳定的分散体。由蒸发浓缩所得的样品在乙醇中可得到清的溶液。

- 10 单体物料流： 45 克 N-乙烯基吡咯烷酮，
- 190 克醋酸乙烯酯，
- 2 克烯丙基醇。

引发剂物料流 1 和 2 与实施例 1 的相同。

15 实施例 6

含 60 重量 % N-乙烯基吡咯烷酮和 40 重量 % 丙烯酸叔丁酯的分散体 (阴离子产物)。

向配有搅拌器，回流冷凝器，气体导入管和三个相互分离的进料口的反应器中加入下述混合物：

- 20 50 克 N-乙烯基吡咯烷酮，
- 0.6 克 0.01 重量 % 强度的 CuIICl₂ 溶液，
- 5 克引发剂物料流 1，和
- 1000 克水。

- 25 将该起始物料在氮气下加热至 70 °C，并将单体物料流 1 和 2 与引发剂物料流同时以恒定的速率在 8 小时内加入。随后将温度保持在 75 °C 6 小时。由此得到 K 值为 78，固含量为 19.4 重量%，残余单体 N-乙烯基吡咯烷酮含量为 50ppm 的白色的、沉积稳定的分散体。由蒸发浓缩所得的样品在乙醇中可得到清的溶液。

- 30 单体物料流 1： 130 克 N-乙烯基吡咯烷酮，
- 120 克丙烯酸叔丁酯

单体物料流 2： 3.0 克用氢氧化钠中和的丙烯酸，
50 克水

引发剂物料流： 10 克过氧化氢在 50 克水中的溶液 (30 重量%)。

5 实施例 7

含 60 重量 % N-乙烯基吡咯烷酮和 40 重量 % 丙烯酸叔丁酯的分散体 (阴离子产物)。

聚合方法和单体物料流与实施例 6 的相同，引发剂物料流含有溶解在 50 克水中的 20 克过氧化氢溶液 (30 重量%)。由此得到 K 值为 62，固含量为 20.0 重量%，残余单体 N-乙烯基吡咯烷酮含量为小于 50ppm 的白色的、沉积稳定的分散体。由蒸发浓缩所得的样品在乙醇中可得到清的溶液。

实施例 8

含 60 重量 % N-乙烯基吡咯烷酮和 40 重量 % 丙烯酸叔丁酯的分散体 (规定的方法)。

向配有搅拌器，回流冷凝器，气体导入管和两个相互分离的进料口的反应器中加入下述混合物：

50 克 N-乙烯基吡咯烷酮，
5 克引发剂物料流 1， 和
1000 克水。

聚合方法与实施例 1 的相同。由此得到 K 值为 79，固含量为 19.9 重量%，残余单体 N-乙烯基吡咯烷酮含量为 70ppm 的白色的、沉积稳定的分散体。由蒸发浓缩所得的样品在乙醇中可得到清的溶液。

单体物料流： 130 克 N-乙烯基吡咯烷酮，
120 克丙烯酸叔丁酯，
1 克巯基乙醇

引发剂物料流 1： 1 克 2, 2'-偶氮二 (2-酰胺基丙烷) 二氢氯化物和 3.0 克丙烯酸在 100 克水中的溶液，用氢氧化钠中和

引发剂物料流 2： 1 克 2, 2'-偶氮二 (2-酰胺基丙烷) 二氢氯化物在 100 克水中的溶液。

实施例 9

含 60 重量 % N-乙烯基吡咯烷酮和 40 重量 % 丙烯酸叔丁酯的分散体 (规定的方法)。

聚合方法、单体物料流和引发剂物料流与实施例 8 的相同, 单体物料流含有 9 克巯基乙醇。由此得到 K 值为 50, 固含量为 19.0 重量 %, 残余单体 N-乙烯基吡咯烷酮含量小于 50ppm 的白色的、沉积稳定的分散体。由蒸发浓缩所得的样品在乙醇中可得到清的溶液。

实施例 10

含 60 重量 % N-乙烯基吡咯烷酮和 40 重量 % 丙烯酸叔丁酯的分散体 (阴离子产物)。

向配有搅拌器, 回流冷凝器, 气体导入管和两个相互分离的进料口的反应器中加入下述混合物:

50 克 N-乙烯基吡咯烷酮,
5 克引发剂物料流 1, 和
1000 克水。

聚合方法与实施例 1 的相同。由此得到 K 值为 38, 固含量为 20.3 重量 %, 残余单体 N-乙烯基吡咯烷酮含量为 300ppm 的白色的、沉积稳定的分散体。由蒸发浓缩所得的样品在乙醇中可得到清的溶液。

单体物料流: 121 克 N-乙烯基吡咯烷酮,
120 克丙烯酸叔丁酯,

引发剂物料流 1: 1 克 2, 2'-偶氮二 (2-酰胺基丙烷) 二氢氯化物和 9.0 克作为中和溶液的 3-甲基-1-乙烯基咪唑鎓甲基硫酸酯在 100 克水中的溶液,

引发剂物料流 2: 1 克 2, 2'-偶氮二 (2-酰胺基丙烷) 二氢氯化物在 100 克水中的溶液。

实施例 11

含 60 重量 % N-乙烯基甲酰胺和 40 重量 % 丙烯酸叔丁酯的分散体 (阴离子产物)。

向配有搅拌器, 回流冷凝器, 气体导入管和两个相互分离的进料口的反应

器中加入下述混合物:

50 克 N-乙烯基甲酰胺,
5 克引发剂物料流 1, 和
1000 克水。

- 5 聚合方法与实施例 1 的相同。由此得到 K 值为 56, 固含量为 19.4 重量%, 残余单体 N-乙烯基吡咯烷酮含量为 350ppm 的白色的、沉积稳定的分散体。由蒸发浓缩所得的样品在乙醇中可得到清的溶液。

单体物料流: 130 克 N-乙烯基甲酰胺,
120 克丙烯酸叔丁酯,

- 10 引发剂物料流 1: 1 克 2,2'-偶氮二(2-酰胺基丙烷)二氢氯化物和 3.0 克用氢氧化钠中和的丙烯酸在 100 水中的溶液,

引发剂物料流 2: 1 克 2,2'-偶氮二(2-酰胺基丙烷)二氢氯化物在 100 克水中的溶液。

15 实施例 12

含 40 重量% N-乙烯基吡咯烷酮和 60 重量% 甲基丙烯酸叔丁酯的分散体 (含乳化剂的分散体)。

向配有搅拌器, 回流冷凝器, 气体导入管和两个相互分离的进料口的反应器中加入下述混合物:

- 20 10 克 Texapon® NS0 (乙氧基化的十二烷基硫酸钠),
在水中为 7 % 浓度的 2.2 克过二硫酸钠,
0.8 克碳酸氢铵,
20 克单体物料流, 和
750 克水。

- 25 将该起始物料与氮气一起加入并加热至初始温度 80 °C。随后, 在保持该温度的同时, 将单体物料流和引发剂物料流 1 同时以恒定的速率在 2 小时内加入。将温度保持在 80 °C 2 小时。然后将引发剂物料流 2 加入并将温度保持在 80 °C 1 小时; 在引发剂物料流 3 加入后, 再保持 80 °C 3 小时。

- 由此得到 K 值为 48, 固含量为 28.8 重量%, 透光率为 70.5 %, pH 值为
30 8.2, 残余单体 N-乙烯基吡咯烷酮含量为 1500ppm 的白色的、沉积稳定的分散

体。由蒸发浓缩所得的样品在乙醇中可得到清的溶液。

单体物料流： 180 克甲基丙烯酸叔丁酯，

120 克 N-乙烯基吡咯烷酮，

0.6 克巯基乙酸 2-乙基己酯 (EHTG)。

5 引发剂物料流 1： 9 克过二硫酸钠的 7 % 浓度的水溶液。

引发剂物料流 2： 3.0 克过氧化氢 (30 % 浓度的溶液)，

0.5 克 CuIICl₂ (0.01 % 浓度的水溶液)

引发剂物料流 3： 1.5 克过氧化氢 (30 % 浓度的溶液)。

10 实施例 13 至 20 (含乳化剂的分散体)

如实施例 12 所述进行聚合。所用单体的用量及其特性列于表 1 中。对于单体，使用了下述的缩写：

VP = N-乙烯基吡咯烷酮

VC = N-乙烯基己内酰胺

15 t-BuMA = 甲基丙烯酸叔丁酯

i-BuMA = 甲基丙烯酸异丁酯

MMA = 甲基丙烯酸甲酯

表 1

实施 例	单体		调节剂 (EHTG) 1) [g]	K 值 2)	LT3) [g]	SC4) [重量 %]	pH	残余 单体 [ppm]
	A [g]	B [g]						
13	VP 120	t-BuMA 180	1.1	41	63.5	30.6	7.0	VP 2000
14	VP 60	t-BuMA 240	0.6	45	66.5	32.1	7.6	VP 2000
15	VP 60	MMA 240	0.6	47	82.0	33.1	7.8	VP 500
16	VC 90	t-BuMA 210	0.6	54	77.0	28.7	— 5)	VC 200
17	VC 90	t-BuMA 210	1.1	38	73.5	28.6	—	VC 500
18	VC 120	t-BuMA 180	1.1	44	93.0	28.3	—	VC 60
19	VC 90	i-BuMA 210	1.1	43	67.5	35.2	—	VC 100
20	VC 60	MMA 240	1.1	47	76.0	28.6	—	VC 300

1) EHTG：巯基乙酸 2-乙基己酯

2) Fikentscher K 值(见上述)

3) LT：1 % 浓度分散体的透光率(见上述)

5 4) SC：固含量

5) 值未测定

III. 本发明的聚合物在喷发剂成膜物中的应用

实施例 21

10 以公知的方法，通过喷雾干燥将实施例 5、9、10 和 13 的聚合物分散体转变为聚合物粉末。

在 62 克乙醇和 35 克二甲氧基乙烷中溶解 3 克共聚物。在发型上测试所得喷发剂配料，作为发用化妆品它表现出极佳的性能。即释不添加其它的添加剂，它们也表现出极佳的定型效果。为进一步优化化妆品的性能，还可以在配
15 料中添加本领域技术人员公知的成分。

IV. 本发明的聚合物在药物涂层中作缓释剂的应用

首先制备一含下述组分的颜料分散体:

0.5 重量份二氧化钛粉末

4.0 重量份滑石

0.5 重量份食品染料(Sicovit® red 30)和

5 7.0 重量份水

并将其在金刚砂圆盘磨中均化。然后加入 58 重量份的水和 30 重量份实施例 1 中的分散体。所得的分散体的固含量为 11 重量%。

在 Aeromatic Strea (由 Aeromatic 获得) 中通过流化床喷雾将 1745 克该分散体施于 500 克茶碱丸(0.8 至 1.3mm, Spherofillin®由 Knoll AG 获得)中。
10 进气温度为 45 °C, 出气温度为 30 °C。进气速率为 100 - 130m³/h。以 8.5ml/min 的速率和 0.8 巴的喷雾压力, 连续进行 205 分钟喷雾。然后在热空气流(60 °C) 中进行 5 分钟干燥。

为测定释放情况, 将涂敷的小丸包裹在胶囊中(对应于每个胶囊 300mg 的茶碱), 每个胶囊中引入 900ml 模拟的胃部中的流体(0.1N 的盐酸)。在浆式仪
15 器中于 37 °C 和 50rpm 下进行释放测试。2 小时后, 加入磷酸盐缓冲剂浓缩物, 使 pH 值为 6.8。

释放结果如下:

2 小时	- 30.5 %
4 小时	- 55.6 %
20 6 小时	- 80.3 %
8 小时	- 100.0 %

由紫外光谱仪测定的这些结果显示出了释放的茶碱的百分数。